

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.175.332

②1 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.08366

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 10 mars 1972, à 13 h 47 mn.
Date de la décision de délivrance 24 septembre 1973.
④7 Publication de la délivrance B.O.P.I. — «Listes» n. 42 du 19-10-1973.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 43/00/C 08 f 1/00; C 09 k 3/00;
D 06 m 15/00.

⑦1 Déposant : PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : M. Houssin, Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, 17, boulevard de la Libération,
93-Saint-Denis.

⑤4 Nouvelles compositions hydrofuges et oléofuges à base de composés fluorés.

⑦2 Invention de : Jean Perronin et André Dessaint.

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

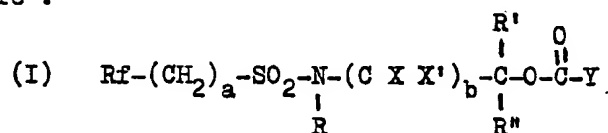
La présente invention a pour objet de nouvelles compositions à base de dispersions de copolymères et leur application pour le traitement hydrofuge et oléofuge de substrats.

De nombreuses matières polymères sont déjà connues pour
5 traiter certains substrats, notamment des matières textiles, en
vue de les rendre hydrofuges et oléofuges, c'est-à-dire imperméables
à l'eau et à l'huile. A cette fin, on utilise principalement des
composés fluorés dans lesquels le fluor se trouve habituellement
sous forme de groupes perfluoroalkyle. C'est ainsi que dans le
10 brevet américain 2.803.615, on a proposé des polymères préparés à
partir d'esters acryliques ou méthacryliques de N-(hydroxyalkyl)
perfluoroalkyl-sulfonamides. Cependant, il s'est avéré que ces poly-
mères, bien qu'ils soient facilement accessibles, sont quelque peu
onéreux. On a donc cherché à les utiliser en quantités réduites
15 de préférence en mélanges synergiques, avec des composés non fluo-
rés, doués également de propriétés oléofuges et/ou hydrofuges. On
a proposé, par exemple, d'utiliser des mélanges de copolymères con-
tenant des groupes perfluorés avec des copolymères non fluorés ou,
du moins, ne contenant pas de fluor non vinylique. On a également
20 proposé l'utilisation de polymères ou copolymères fluorés en mélange
avec des polyorgano-siloxanes ou avec des agents hydrofuges, tels
que le chlorure de stéaramidométhyl-pyridinium et les produits ré-
sultant de la condensation de chaînes grasses avec des dérivés de
mélatrine ou d'urée.

25 Les compositions réalisées à partir de tels mélanges
confèrent généralement aux substrats sur lesquels elles sont appli-
quées de bonnes caractéristiques hydrophobes. Malheureusement ce
résultat est souvent obtenu au détriment des caractéristiques oléo-
phobes. En outre, les copolymères et les composés non fluorés utili-
30 sés dans ces mélanges ont parfois des comportements différents. Il
en résulte, soit au moment de l'application, soit au niveau du
substrat, des phénomènes d'incompatibilité ou d'instabilité condui-
sant à l'obtention de moins bonnes performances ou de certains
défauts.

Or il a été trouvé, conformément à l'un des buts de la présente invention, qu'il est possible de conférer de bonnes caractéristiques oléofuges et hydrofuges à des substrats en appliquant sur ceux-ci des compositions consistant essentiellement en un mélange d'une dispersion aqueuse d'un copolymère (A) contenant une forte proportion de groupes perfluorés avec une dispersion aqueuse d'un copolymère (B) contenant une proportion relativement faible de groupes perfluorés.

Le copolymère (A) contient sous forme interpolymérisée :
1°) 30 à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule :



dans laquelle R_f représente une chaîne perfluorée, droite ou ramifiée, contenant 1 à 20, de préférence 2 à 10 atomes de carbone, a est un nombre entier compris entre 2 et 20, de préférence égal à 2 ou à 4, R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone, cycloalkyle contenant 5 à 12 atomes de carbone, hydroxyalkyle contenant 2 à 4 atomes de carbone ou aryle éventuellement substitué par un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, R' , R'' , X et X' peuvent être identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, b est un nombre entier compris entre 1 et 4 de préférence égal à 1 ou 2, et Y représente le reste d'un acide alcène-mono- ou di-carboxylique ou d'un ester monoalkylique d'un tel acide dicarboxylique ;

2°) Jusqu'à 70 % en poids d'un ou plusieurs composés possédant au moins une liaison éthylénique polymérisable, dépourvus de groupes perfluorés ; et

3°) Jusqu'à 10 % en poids d'un ou plusieurs monomères possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif.

Le copolymère (B) contient sous forme interpolymérisée :

1°) 1 à 70 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule (I),

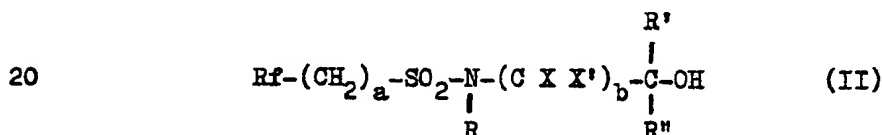
2°) 30 à 99 % en poids d'un ou plusieurs composés possédant au moins une liaison éthylénique polymérisable, dépourvus de
5 groupe perfluorés, et

3°) 0 à 10 % en poids d'un ou plusieurs monomères possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif.

Les proportions de copolymère (A) et de copolymère (B), considérés en matière sèche dans le mélange, peuvent varier dans
10 de larges limites. Préférentiellement on utilise des mélanges dont la proportion de copolymère (A) varie de 30 % à 80 % en poids du mélange total.

Les copolymères selon l'invention peuvent être obtenus par copolymérisation des monomères en émulsion aqueuse suivant des
15 procédés connus, avec ou sans introduction de colloïdes et/ou d'agents tensio-actifs.

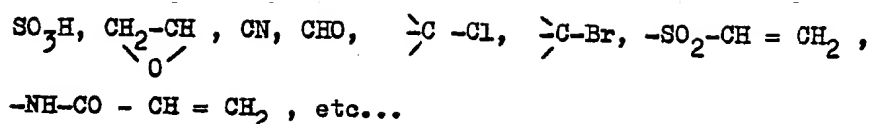
Les monomères polyfluorés de formule (I) peuvent être préparés selon des procédés connus, par exemple, par estérification des alcools de formule générale :



décrits dans le brevet français 2.034.142 du 11 Février 1969, au moyen d'un acide alcène-mono-ou di-carboxylique $\text{Y}-\text{CO}-\text{OH}$, tel que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, maléïque, fumarique, itaconique, citraconique, sénéciolique, en présence de catalyseurs
25 acides comme l'acide sulfurique ou l'acide toluène-sulfonique. On peut aussi utiliser les anhydrides ou les halogénures de ces acides ou les esters monoalkyliques des acides dicarboxyliques comme, par exemple, le maléate acide de méthyle ou l'itaconate acide de butyle. Une autre méthode pour préparer ces esters consiste en la transesté-
30 rification avec les esters d'alkyle, comme les esters méthyliques ou éthyliques, en présence de catalyseurs appropriés.

- Comme monomères possédant au moins une liaison éthylénique, dépourvus de groupes perfluorés, on peut citer, par exemple, les hydrocarbures oléfiniques inférieurs halogénés ou non, tels que : éthylène, propylène, isobutène, chloro-3 isobutène-1, butadiène, isoprène, chloro- et dichloro-butadiènes, fluoro- et difluoro-butadiènes, diméthyl-2,5 hexadiène-1,5, les halogénures de vinyle, d'allyle et de vinylidène, tels que : chlorure de vinyle ou de vinylidène, fluorure de vinyle ou de vinylidène, bromure d'allyle, le styrène et ses dérivés tels que : vinyl-toluène, α -méthyl styrène, α -cyanométhyl styrène, divinyl-benzène, les esters vinyliques tels que : acétate de vinyle, propionate de vinyle, esters vinyliques des acides connus sur le marché sous le nom de "Versatic acids", isobutyrate de vinyle, sénéciolate de vinyle, succinate de vinyle, isodécanoate de vinyle, stéarate de vinyle, les esters d'allyle comme l'acétate d'allyle et l'heptanoate d'allyle, les éthers alkyl-vinyliques tels que : cétyl vinyl éther, dodécyl vinyl éther, les vinyl alkyl cétones comme la vinyl méthylcétone, les acides acrylique, méthacrylique, α -chloro-acrylique, crotonique, maléïque, fumarique, itaconique, citraconique et sénéciolique, leurs anhydrides et leurs esters comme les acrylates et méthacrylates de vinyle, d'allyle, de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'isobutyle, d'hexyle, d'heptyle, d'éthyl-2 hexyle, de lauryle, de stéaryle, de cellosolve, le maléate de diméthyle, le crotonate d'éthyle, le maléate acide de méthyle, l'itaconate acide de butyle. On peut également utiliser des monomères comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le chloro-2 acrylonitrile, l'acrylate de cyano-2 éthyle, le méthylène-glutaronitrile, le cyanure de vinylidène, le N-vinyl carbazole, la vinyl-pyrrolidone, le tétra-allyloxyéthane, les diacrylates et diméthacrylates d'éthylène-glycol et de propylène-glycol, le divinyl-carbinol, la triacryloyl hexahydro-s-triazine, le phosphate acide de bis (méthacryloyloxyéthyle), le carbonate de divinyle, l'éther triallylique du pentaérythritol.

Par monomères possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif, on entend certains monomères possédant des groupes capables de réagir avec un autre monomère, un autre composé, ou avec le substrat lui-même pour établir une réticulation. Ces groupes sont bien connus et peuvent être des groupes polaires ou des groupes fonctionnels comme les groupes : OH, NH_2 , NH-alkyl, COO Me,



- Comme tels on peut citer les acrylates et méthacrylates hydroxyalkyliques comme le mono-acrylate d'éthylène-glycol, le
- 5 mono-méthacrylate de propylène-glycol, les acrylates et méthacrylates de polyalkylène-glycols, l'alcool allylique, l'allyl glycolate, l'isobutènediol, l'allyloxy-éthanol, l'acrylamide et la méthacrylamide, les maléamide et maléimide, la N-(cyanoéthyl)acrylamide, la N-isopropyl acrylamide, la diacétone-acrylamide, les
- 10 N-(hydroxyméthyl) acrylamides et méthacrylamides, les N-(alcoy-méthyl) acrylamides et méthacrylamides, les dérivés hydroxyméthylés de la vinyl-2 diamino-4,6 s. triazine et du carbamate d'isobutènediol, l'acrylate ou méthacrylate de sodium, les acides vinylsulfo-nique et styrène-p. sulfonique et leurs sels alcalins, l'amino-3
- 15 crotononitrile, la mono-allyl-amine, les vinyl-pyridines, l'acrylate et méthacrylate de glycidyle, l'allyl glycidyl éther, les cyano-acrylates d'alkyle comme le cyano-acrylate d'isopropyle ou le cyano-2 diméthylamino-3 acrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de diméthylamino-éthyle, l'acroléine, le chlorure
- 20 d'acryloyle.

- Les agents tensio-actifs utilisables pour la copolymérisation des monomères en émulsion aqueuse peuvent avoir un caractère anionique, non ionique, cationique ou amphotère. La partie hydrophobe de l'agent tensio-actif peut être un hydrocarbure fluo-
- 25 ré ou non. A titre d'exemple on peut citer comme émulsionnants anioniques : les alkylsulfates alcalins comme les dodécylsulfates d'ammonium, de sodium ou de potassium, le dodécylpolyglycol éther sulfate de sodium, le sulforicinate de sodium, les alkyl-sulfonates comme les sels alcalins de paraffines sulfonées, les sels d'acides
- 30 gras comme le laurate de sodium, l'oléate ou l'abiétate de triéthanolamine, les alkylaryl-sulfonates comme le dodécyl-benzène-sulfonate de sodium, ou les sulfates alcalins d'alkylphénol oxyéthylénés. Comme émulsionnants non ioniques on peut citer les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec les alcools gras, les

72 08366

2175332

les alkylphénols, les polypropylène-glycols, ainsi qu'avec les amines, amides et acides gras, comme le produit de condensation d'une mole d'alcool oléique avec 20 moles d'oxyde d'éthylène, le produit de condensation d'une mole d'alcool laurique ou de nonyl-
 5 phénol avec 10 moles d'oxyde d'éthylène. On peut utiliser aussi les esters d'acides gras et de polyols comme le mono-oléate d'anhydrosorbitol ou le mono-laurate de glycérol. Comme émulsifiants cationiques on peut citer, par exemple, les sels d'amines ou d'ammonium quaternaire qui contiennent au moins un groupe alkyle ou
 10 alkylaryl à longue chaîne comme le chlorure ou le bromure de triméthyl hexadécyl ammonium, le chlorure ou le bromure de triméthyl dodécyl ammonium, le bromure de cétyl-pyridinium, le bromure de lauryl diméthyl benzyl ammonium, le chlorure de diméthyl dilauryl ammonium, l'acétate de stéarylamine, l'acétate de diméthyl octadécyl
 15 amine, le laurate de N,N-diéthyl-amino-éthanol quaternisé par le sulfate de diméthyle. On peut également utiliser des oxydes d'amine comme l'oxyde de lauryl diméthylamine ou l'oxyde de stéaryl diméthylamine. Comme émulsifiants amphotères on peut citer le N-lauryl β -amino-butyrate de sodium, le N-lauryl β -imino-dipropionate de sodium,
 20 dium, le N-lauryl β -amino-propionate de sodium.

Comme émulsifiants à chaînes fluorées, on peut citer, par exemple, le perfluoro-octanoate d'ammonium, le N-perfluoro-octylsulfonyl N-éthyl aminoacétate de potassium, le sulfo-méthylate ou
 ou le iodure de N-méthyl N,N-bis (hydroxyéthyl) N-perfluoro-octyl-2
 25 éthyl) ammonium, le N-méthyl N-[(perfluoro-octyl-3 propionylamino)-3 propyl] amino-3 propionate de sodium, la N-(perfluoro-octyl-2 éthyl) diéthanolamine, le N-(hydroxyméthyl)carbamate du 1H, 1H, 2H, 2H-heptadécafluoro-décanol et ses éthers avec un alcool ou un amino-alcool, ainsi que les sels d'amine ou d'ammonium quaternaire obtenus
 30 par action d'acides organiques ou minéraux ou de réactifs comme le sulfate de méthyle et les halogénures d'alkyle inférieur sur les éthers d'amino-alcools.

En plus, ou à la place, de ces agents tensio-actifs, fluorés ou non, anioniques, non ioniques, cationiques, ou amphotères,
 35 qui peuvent être éventuellement utilisés en mélange, on peut égale-

on peut employer des colloïdes tels que l'alcool polyvinylique, la carboxyméthyl-cellulose, la méthyl-cellulose, l'hydroxy-éthyl-cellulose, l'alginate de sodium, les polymères ou copolymères acryliques ou méthacryliques ou leurs sels solubles dans l'eau, les copolymères de styrène-anhydride maléique, de diisobutylène-anhydride maléique ou leurs sels.

A ces agents tensio-actifs, on peut ajouter d'autres ingrédients bien connus dans la technique de la polymérisation en émulsion, tels que : agents chélatants, tampons, sels d'acides minéraux ou organiques, adjuvants susceptibles de régler le pH, agents hydrotopes, stabilisants, solvants fluorés ou non comme l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la γ -butyrolactone, l'alcool méthylique, l'éthylène-glycol, la diacétone-alcool, l'isophorone, le tétrahydrofurane, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le trichlorotrifluoro-éthane, l'hexafluoroxylène, le trifluoro-toluène.

Pour initier la réaction de polymérisation, on peut utiliser des catalyseurs capables de produire des radicaux libres, préférentiellement des composés peroxygénés, tels que : persulfates de sodium, d'ammonium, ou de potassium, perborates alcalins, eau oxygénée, peroxyde de sodium ou de baryum, hydroperoxyde de cumène, hydroperoxyde de butyle, peroxyde de benzoyle, acide peracétique, oxydes d'amines, nitrate cerique et d'ammonium. On peut utiliser aussi comme initiateurs l'azo-2,2' bis-isobutyronitrile, l'azo-2,2' bis (diméthyl -2,4 méthoxy-4 valéronitrile), l'acide azo-4,4' bis (cyano-4 pentanoïque) ou ses sels alcalins, le dichlorhydrate d'azo-2,2' di-isobutyramidine. Les quantités à mettre en oeuvre peuvent varier entre 0,01 et 5 % par rapport au poids des monomères à copolymériser, de préférence de 0,1 à 1,5 %.

La copolymérisation est généralement effectuée à un pH allant de 2 à 9 et à une température comprise entre 40° et 120° C, de préférence entre 50° et 90°C. Mais il est possible d'opérer à des températures plus élevées ou plus basses. Par exemple, l'emploi de catalyseurs rédox, comme les systèmes persulfates-sels ferreux, persulfate - hydroxy-méthanesulfinate de sodium, eau oxygénée - bisulfite, eau oxygénée - butane-dione-2,3, peut être

utile pour activer la réaction ou abaisser la température de copolymérisation. Enfin, à condition d'employer un appareillage adéquat, la copolymérisation peut être faite de manière discontinue, continue ou graduelle.

5 Les copolymères utilisés selon l'invention peuvent se présenter selon différents types de structure. Ils peuvent être homogènes ou avoir une forme segmentée ou hétérogène. Ils peuvent aussi être constitués de mélanges d'homopolymères ou de copolymères fluorés ou non fluorés. Le terme de copolymères utilisé dans la
10 présente invention englobe toutes ces structures, ainsi que tous les types de copolymères connus de l'homme de l'art.

Afin de régler le poids moléculaire et la valeur K des copolymères (H. GIBELLO - "Les Vinyliques d'Aujourd'hui" - Dunod - Paris 1953 p. 264 et H. FIKENTSCHER - "Cellulose Chemie" 13, 1932
15 p. 58 à 74), on peut utiliser des agents de transfert de chaîne, tels que les alkylmercaptans comme le tertio-dodécyl-mercaptan, le n. dodécyl-mercaptan, le n. octyl-mercaptan, le tétrachlorure de carbone, le tétrabromure de carbone, le chloroforme, le triphénylméthane. Les quantités à mettre en oeuvre sont fonction des valeurs
20 à obtenir pour K ; elles peuvent varier de 0,01 % à 3 % par rapport au poids des monomères et préférentiellement entre 0,05 % et 0,5 %.

Le taux de matières sèches des dispersions de copolymères selon l'invention peut varier dans de très larges limites. Il est cependant avantageux d'utiliser des latex dont le taux de
25 matières sèches est compris entre 20 et 50 %.

Comme substrats susceptibles d'être rendus oléofuges et hydrofuges avec les mélanges de copolymères selon l'invention, on peut citer, par exemple, les articles tissés ou non tissés à base de cellulose ou de cellulose régénérée, de fibres naturelles,
30 artificielles ou synthétiques comme le coton, l'acétate de cellulose, la laine, la soie, les fibres de polyamide, polyester, polyoléfine, polyuréthane, et d'acrylonitrile. On peut citer également le papier, le carton, le cuir, les matières plastiques, le verre, le bois, les métaux, la porcelaine, le béton.

Les compositions selon l'invention sont appliquées sous forme de dispersions aqueuses suivant des techniques connues, par exemple, par enduction, imprégnation, immersion, pulvérisation, foulardage, couchage. Elles peuvent contenir, en plus des dispersions de copolymères (A) et (B), des solvants non aqueux, compatibles ou non avec les dispersions aqueuses de copolymères. Les articles ainsi traités peuvent subir un séchage et éventuellement un traitement thermique à une température comprise, par exemple, entre 120 et 230° C.

10 Dans le but de conférer aux substrats des caractéristiques supplémentaires, on peut ajouter aux compositions selon l'invention divers ingrédients tels que : catalyseurs susceptibles de favoriser la réticulation des copolymères avec le substrat, produits thermocondensables, hydrofugeants, ignifugeants, fongicides, antistatiques, adoucissants, agents tampon, agents séquestrants, gonflants, agents de blanchiment optique, latex vinyliques ou acryliques, polyalkylènes, polyglycols, colloïdes.

Les propriétés oléophobes des compositions conformes à l'invention sont évaluées en utilisant, par exemple pour les articles textiles, le "Test 3 M" décrit par E.J. GRAJECK et W.H. PETERSEN dans "Textile Research Journal" 32, (1962), 323. On peut aussi utiliser la méthode décrite dans "A A T C C Technical Manual"- Test Method 118 - 1966 -

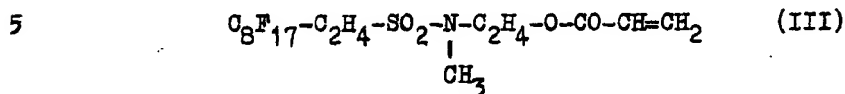
En ce qui concerne la mise en évidence des propriétés hydrophobes, on peut utiliser le test de résistance au mouillage (essai de pulvérisation "Spray test" selon "A A T C C Technical Manual" - Test Method - 22 - 1967).

Les mélanges de copolymères selon l'invention permettent de conférer aux substrats sur lesquels ils sont appliqués d'excellentes propriétés oléophobes et hydrophobes. Les articles traités dans ces conditions présentent une bonne résistance au lavage en eau savonneuse et au nettoyage à sec en milieu solvant.

Les exemples suivants, dans lesquels les parties indiquées sont en poids, illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

a) Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage, on disperse 6,4 parties d'un monomère polyfluoré de formule :



3,4 parties de méthacrylate d'heptyle et 0,01 partie de lauryl mercaptan dans une phase aqueuse constituée par 0,35 partie d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide, 0,6 partie de N,N-diméthyl octadécylamine, 1,5 partie d'acide acétique et 27 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 80° C environ. On ajoute alors une solution de 0,06 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) dans 3,1 parties d'acétone. On maintient à 80° C sous courant d'azote, pendant environ une heure, ajoute 0,2 partie d'eau oxygénée à 130 volumes et maintient encore à 80° C pendant une heure. On laisse refroidir et filtre. On obtient ainsi un latex A₁ dont le taux de matières sèches est d'environ 24 % . La finesse particulière de cette dispersion est remarquable puisqu'une solution aqueuse à 0,25 g/l de matières sèches, présente, en lumière monochromatique (λ = 5 200 Å) et sous une épaisseur de 1 cm, une "densité optique" de 0,0044.

b) On opère comme au paragraphe a), mais en utilisant seulement 3,4 parties de monomère de formule III et 6,4 parties de méthacrylate d'heptyle au lieu de 3,4 parties.

On obtient ainsi un latex B₁ très finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 24 % et dont "la densité optique", mesurée dans les mêmes conditions que sous a), est de 0,0088.

c) On mélange 50 parties de latex A₁ et 50 parties de latex B₁. On obtient ainsi une composition A₁ + B₁ dans laquelle la proportion de monomère de formule III, sous forme interpolymé-

risée, exprimé par rapport au poids total des monomères est de 49 %. On dilue cette composition avec de l'eau de façon à obtenir deux bains de foulardage contenant respectivement 5,8 g et 11,6 g de matières sèches par litre.

- 5 A titre comparatif, en opérant dans les mêmes conditions qu'au paragraphe a), on prépare un latex C contenant, sous forme interpolymérisée, 49 parties du monomère de formule III, 49 parties de méthacrylate d'heptyle et 2 parties de N-méthylol acrylamide. On dilue ce latex avec de l'eau de façon à obtenir deux bains de
10 foulardage contenant respectivement 5,8 g et 11,6 g de matières sèches par litre.

- Un tissu en satin de coton et un tissu en taffetas de polyester sont foulardés dans ces 4 bains avec des taux d'exprimage respectifs de 70 % et 40 % environ. Après exprimage et séchage,
15 les tissus sont traités pendant 4 minutes à 165° C au moyen d'un thermo-condenseur BENZ.

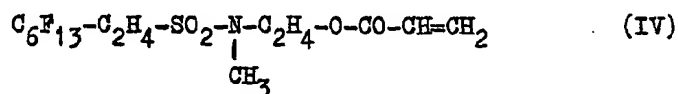
- Les propriétés hydrofuges et oléofuges des tissus ainsi apprêtés sont indiquées dans le tableau suivant qui montre la supériorité du mélange A₁ + B₁ selon l'invention par rapport au
20 copolymère C utilisé seul.

Composition	Teneur du bain en matières sèches (g/l)	Tissu de polyester				Tissu de coton			
		Test d'oléo- fugation "3 M"		Test d'hy- drofugation "Spray-Test"		Test d'oléo- fugation "3 M"		Test d'hydro- fugation "Spray-Test"	
		avant lavage	après lavage	avant lavage	après lavage	avant lavage	après lavage	avant lavage	après lavage
A ₁ + B ₁	11,6	140	100	100	100	120	100	90	80
	5,8	140	100	100	100	100	90	80	70
0	11,6	130	90	100	100	120	90	80	70
	5,8	130	80	100	100	100	80	80	70

Par lavage on entend un lavage en machine à laver à tambour horizontal, pendant 15 minutes à 50° C, dans un bain contenant 3 g/litre de savon et 2 g/litre de carbonate de sodium, suivi de 3 rinçages de 5 minutes en eau douce.

5 Exemple 2

a) Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage, on disperse 9,4 parties du monomère polyfluoré de formule :



- 10 et 0,4 partie de méthacrylate d'heptyle dans une phase aqueuse constituée par 0,35 partie d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide, 0,25 partie de N,N-diméthyl octadécoylamine, 0,125 partie d'acide acétique et 22,5 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe à 70° C environ. On ajoute
15 alors une solution de 0,125 partie d'eau oxygénée à 130 volumes dans 2,5 parties d'acétone. On laisse la copolymérisation s'effectuer sous courant d'azote en maintenant à 70° C pendant environ 2 heures. Après refroidissement et filtration, on obtient ainsi un latex A₂ finement dispersé dont le taux de matières sèches
20 est d'environ 28 %.

- b) On opère comme au paragraphe a), mais en remplaçant, d'une part, les 9,4 parties de monomère de formule (IV) et les 0,4 partie de méthacrylate d'heptyle par 0,4 partie de monomère de formule (IV) et 9,4 parties de méthacrylate d'heptyle respective-
25 ment, et, d'autre part, l'eau oxygénée par 0,025 partie d'acide azo-4,4' bis (cyano-4 pentanoïque). On obtient ainsi un latex B₂ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 28 %.

- c) On prépare ensuite une composition A₂ + B₂ selon
30 l'invention, en mélangeant 50 parties du latex A₂ et 50 parties

du latex B₂. On dilue cette composition avec de l'eau de façon à obtenir deux bains de foulardage, contenant respectivement 5,8 g et 11,6 g de matières sèches par litre, dans lesquels on foularde un tissu de "satin de coton" et un tissu de "Twill Tergal" avec des taux d'exprimage respectifs de 70 % et 45 % environ. Après séchage, les tissus sont traités pendant 4 minutes à 165° C au moyen d'un thermocondenseur BENZ.

Le tableau suivant résume les caractéristiques oléofuges et hydrofuges des tissus ainsi traités.

10

Tissu	Teneur du bain en matières sèches (g/l)	Test d'oléofugation A A T C C		Test d'hydrofugation "Spray-Test"	
		avant lavage	après lavage	avant lavage	après lavage
Twill Tergal	11,6	6	6	100	100
	5,8	6	5	100	100
Satin coton	11,6	6	5	90	80
	5,8	6	3	80	80

Exemple 3

a) On opère comme au paragraphe a) de l'exemple 1, mais en utilisant 5,4 parties du monomère de formule (III), 4,4 parties de méthacrylate d'heptyle et 0,2 partie de N-méthylol acrylamide.
5 On obtient ainsi un latex A_3 contenant environ 24 % de matières sèches.

b) De la même façon, on prépare un latex B_3 contenant environ 24 % de matières sèches, à partir de 4,4 parties du monomère de formule (III), 5,4 parties de méthacrylate d'heptyle et
10 0,2partie de N-méthylol acrylamide.

c) On prépare ensuite une composition $A_3 + B_3$ en mélangeant 50 parties du latex A_3 avec 50 parties du latex B_3 . On dilue cette composition avec de l'eau de façon à obtenir trois bains de foulardage pour "size-press" contenant respectivement 11,5 g,
15 5,75 g et 2,88 g. de matières sèches par litre.

Trois échantillons de "papier opaline" pesant 50 g/m² sont foulardés dans ces bains et avec un taux d'enlevage de 50 % environ. Après exprimage, le papier est séché pendant environ 15 minutes entre 120 et 130° C.

20 L'appréciation de l'ingraissabilité du papier ainsi traité est évaluée selon le test "3 M - Papier" à l'aide de différents mélanges d'huile de ricin, d'heptane et de toluène (KIT-VALUE - Norme A 2- 2478 - du 21 Novembre 1963).

25

Concentration des bains (matières sèches en g/l)	Test "3 M - Papier"
11,5	100
5,75	90
2,88	80

Exemple 4

a) Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage, on disperse 49 parties du monomère de formule (III), 49 parties de méthacrylate d'heptyle et 0,1 partie de laurylmercaptan dans une phase aqueuse constituée par 3,5 parties d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide, 10 parties de bromure de cétyl triméthyl ammonium, 6 parties d'acide acétique et 280 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 60°C environ. On ajoute alors 4 parties d'eau oxygénée à 130 volumes, 2 parties de butanedione-2,3 (solution à 5 %) et 32 parties d'acétone, chauffe jusqu'à 80°C et maintient, sous courant d'azote, à cette température pendant environ 2 heures. Après refroidissement et filtration, on obtient ainsi un latex A₄ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 25 %.

b) Dans un récipient identique au précédent, on charge 32,5 parties d'eau, 1 partie d'eau oxygénée à 130 volumes, 0,25 parties d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 5 parties d'acétone. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 70° C. On introduit alors, sous agitation et en l'espace de 3 à 4 heures, une émulsion obtenue en dispersant un mélange de 19 parties du monomère de formule (IV), 12,5 parties d'acétone, 0,25 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque), 79 parties de méthacrylate d'heptyle et 1 partie de tertio-dodécyl-mercaptan dans une phase aqueuse constituée par 190 parties d'eau, 4 parties de N,N-diméthyl octadécylamine, 5 parties d'acide acétique et 3,5 parties d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide. Durant l'introduction, on maintient sous courant d'azote et à 70° C environ. Quand elle est terminée, on maintient encore pendant 2 heures à 70°C puis refroidit et filtre. On obtient un latex B₄ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 32 %.

c) On prépare ensuite une composition A₄ + B₄ selon l'invention en mélangeant 280 parties de latex A₄ et 93,75 parties de latex B₄. Avec cette composition on prépare, par dilution avec de l'eau, deux bains de foulardage contenant respectivement 5,8 g

et 11,6 g de matières sèches par litre, dans lesquels on foularde un tissu de coton et un tissu de polyester avec des taux d'exprimage respectifs de 70 % et 45 % environ. Après séchage, les tissus sont traités pendant 4 minutes à 165° C au moyen d'un thermocondenseur BENZ.

La tableau suivant indique les résultats des tests d'oléofugation et d'hydrofugation effectués sur les tissus ainsi traités.

10

Nature du tissu	Concentration du bain en matières sèches (g/l)	Oléofugation (Test 3 M)	Hydrofugation "Spray-Test"
Polyester	11,6	90	90
	5,8	90	70
Coton	11,6	80	90
	5,8	60	80

Exemple 5

a) Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage on disperse 49 parties de méthacrylate d'heptyle dans une phase aqueuse constituée
5 par 1,75 partie d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide, 1 partie de N,N-diméthyl octadécylamine, 1,25 partie d'acide acétique, 0,03 partie de chlorure de sodium, 110 parties d'eau, 12 parties d'acétone et 0,12 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4
10 pentanoïque). On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 70° C environ. On maintient sous courant d'azote et à cette température pendant environ 3 heures, laisse refroidir puis ajoute 49 parties du monomère de formule (IV), 1,75 partie d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide, 1 partie de bromure de cétyl triméthyl ammonium et un mélange de 180 parties d'eau et
15 de 50 parties d'acétone.

On purge à nouveau avec de l'azote, chauffe jusqu'à 70° C et ajoute 2 parties d'eau oxygénée à 130 volumes. On laisse sous-courant d'azote et à 70° C pendant environ 3 heures, refroidit et filtre. On obtient ainsi un latex A₅ finement dispersé, dont
20 le taux de matières sèches est d'environ 22 %.

b) On opère exactement comme au paragraphe b) de l'exemple 4, à ceci près qu'on utilise 19,5 parties du monomère de formule (IV) au lieu de 19 parties, 79,5 parties de méthacrylate d'heptyle au lieu de 79 parties et seulement 1,75 partie de solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide. On obtient ainsi
25 un latex B₅ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 30,4 %.

c) On prépare une composition A₅ + B₅ contenant 24 % de matières sèches en mélangeant 14,5 parties de la dispersion
30 A₅ avec 4,5 parties de la dispersion B₅.

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 4 et avec les mêmes tissus, cette composition conduit aux résultats suivants :

Concentra- tion du bain en matières sèches (g/l)	Tissu de polyester		Tissu de coton	
	Oléofugation (Test 3 M)	Hydrofugation "Spray-Test"	Oléofugation (Test 3 M)	Hydrofugation "Spray Test"
11,6	100	100	90	80
5,8	90	100	70	80

Exemple 6

- a) Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage on disperse 8,9 parties du monomère de formule (IV) et 0,9 partie d'acrylate de butyle dans une phase aqueuse constituée par 0,5 partie de perfluoro-octanoate de sodium, 5,5 parties d'acétone, 24 parties d'eau et 0,35 partie d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 65° C environ. On ajoute alors 1,4 partie d'une solution aqueuse à 4 % de persulfate de potassium et maintient à 65° C sous courant d'azote pendant environ 2 heures. Après refroidissement et filtration, on obtient un latex A₆ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 25 %.
- b) On opère comme au paragraphe a), à ceci près qu'on utilise 0,9 partie de monomère de formule (IV) au lieu de 8,9 parties, 8,9 parties d'acrylate de butyle au lieu de 0,9 partie et 1,6 partie d'acétone au lieu de 5,5 parties. On obtient ainsi un latex B₆ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 27 %.
- c) On mélange 50 parties du latex A₆ et 46,3 parties du latex B₆. On obtient ainsi une composition A₆ + B₆ contenant 26 % de matières sèches, avec laquelle on prépare un bain de teinture contenant par litre 200 g de la composition A₆ + B₆ et 40 g d'une dispersion aqueuse du pigment C.I. 20040.
- On foularde dans ce bain une toile de coton avec un taux d'exprimage d'environ 80 %. Après séchage, le tissu est traité pendant 5 minutes à 180° C dans un thermo-condenseur BENZ. On obtient un tissu teint en une nuance jaune, solide à la lumière, et présentant de bonnes caractéristiques hydrofuges et oléofuges.

Caractéristiques	Test d'oléofugation A A T C C	Test d'hydrofugation "Spray-Test"
Tissu jaune traité	7	80
Tissu blanc non traité	0	0

Exemple 7

a) Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage, on disperse 98 parties du monomère de formule (IV) dans une phase aqueuse constituée par 2,5 parties de N,N-diméthyl-octadécylamine, 1,25 partie d'acide acétique, 3,5 parties d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylolacrylamide et 220 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 65° C environ. On ajoute alors une solution de 0,25 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) dans 25 parties d'acétone. On maintient à 65° C sous courant d'azote pendant environ une heure, ajoute 0,5 partie d'eau oxygénée à 130 volumes et maintient encore pendant une heure à 65° C. Après refroidissement et filtration, on obtient ainsi un latex A' finement dispersé dont le taux de matières sèches est de 28 % environ.

b) Dans un appareil identique au précédent, on disperse 98 parties de méthacrylate d'heptyle dans une phase aqueuse comprenant 3,5 parties d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylolacrylamide, 2 parties de N,N-diméthyl-octadécylamine, 2,5 parties d'acide acétique, 0,06 partie de chlorure de sodium, 220 parties d'eau, 24 parties d'acétone et 0,24 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque). On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 70° C environ. On maintient sous courant d'azote à 70° C pendant environ 3 heures. Après refroidissement et filtration,

on obtient ainsi un latex B' non fluoré dont le taux de matières sèches est d'environ 30 %.

c) On mélange 53,6 parties du latex A' et 50 parties du latex B'. On obtient ainsi un mélange A' + B' contenant 29 %
5 de matières sèches. On dilue ce mélange avec de l'eau de façon à obtenir deux bains de foulardage contenant respectivement 5,8 g et 11,6 g de matières sèches par litre.

Une deuxième série de bains de foulardage est préparée en diluant la composition $A_2 + B_2$ de l'exemple 2 avec de l'eau, de
10 façon à obtenir également 5,8 g et 11,6 g de matières sèches par litre.

Un tissu de coton et un tissu de polyester sont foulardés dans ces bains avec des taux d'exprimage respectifs de 70 % et 45 % environ. Après séchage, les tissus sont traités pendant
15 4 minutes à 165° C au moyen d'un thermo-condenseur BENZ.

Les propriétés hydrofuges et oléofuges des tissus ainsi traités sont indiquées dans le tableau suivant qui montre la supériorité du mélange $A_2 + B_2$ selon l'invention par rapport au mélange A' + B' constitué par un copolymère fortement fluoré et
20 un copolymère non fluoré, alors que les deux mélanges $A_2 + B_2$ et A' + B' contiennent la même proportion de monomère polyfluoré de formule (IV).

Composition	Concentration du bain en matières sèches (g/l)	Tissu de polyester		Tissu de coton	
		Oléofugation (Test 3 M)	Hydrofugation (Spray-Test)	Oléofugation (Test 3 M)	Hydrofugation (Spray-Test)
A ¹ + B ¹	11,6	80	100	90	80
	5,8	70	100	0	70
A ₂ + B ₂	11,6	90	100	100	90
	5,8	80	100	70	90

Exemple 8

Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage on disperse 89 parties du monomère de formule (IV) et 9 parties de méthacrylate d'heptyle dans une phase aqueuse contenant 2,5 parties de N,N-bis-(hydroxyéthyl) perfluoro-octyl-2 éthylamine, 12,5 parties d'acide acétique, 3,5 parties d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol-acrylamide et 220 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 65° C environ. On ajoute alors 25 parties d'acétone, 0,25 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 1,25 partie d'eau oxygénée à 130 volumes. On maintient à 65° C sous courant d'azote pendant 2 heures environ, laisse refroidir et filtre. On obtient ainsi un latex A₃ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 29 %.

On mélange 172,4 parties du latex A₃ avec 156,2 parties du latex B₄ décrit au paragraphe b) de l'exemple 4. On obtient ainsi une composition A₃ + B₄ selon l'invention, contenant 30 % de matières sèches, que l'on applique sur un cuir de "Vachette pleine fleur". Après séchage durant 4 heures à 60° C, la surface du cuir présente les caractéristiques indiquées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Test d'oléofugation A A T C C (118 - 1966)	Test d'hydrofugation A A T C C (22 - 1967)
Cuir traité	4	90
Cuir non traité	0	50

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus lorsqu'on applique la composition A₃ + B₄ sur une surface en bois de "chêne poncé" et sèche une heure à 60° C.

Caractéristiques	Test d'oléofugation	Test d'hydrofugation
	A A T C C (118 - 1966)	A A T C C 22 - 1967
Bois traité	4	90
Bois non traité	0	0

Exemple 9

Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage, on disperse 86 parties du monomère de formule (IV), 2 parties de monométhacrylate d'éthylène-glycol, 2 parties de diméthacrylate d'éthylène-glycol et 10 parties de méthacrylate d'heptyle dans une phase aqueuse contenant 1,25 partie d'acide acétique, 2,5 parties de N,N-diméthyl-octadécylamine et 220 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 65° C environ. On ajoute alors 25 parties d'acétone et 0,25 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque). On maintient à 65° C sous courant d'azote pendant 4 heures environ, laisse refroidir et filtre. On obtient ainsi un latex A₉ finement divisé dont le taux de matières sèches est de 30 % environ.

On mélange 50 parties de ce latex A₉ avec 46,9 parties du latex B₄ décrit au paragraphe b) de l'exemple 4. On obtient ainsi une composition A₉ + B₄ selon l'invention, contenant 31 % de matières sèches.

On prépare un bain de traitement contenant par litre 37,4 g du mélange A₉ + B₄, 18,7 g d'une dispersion aqueuse du produit de réaction de l'acide stéarique avec l'hexa-(méthoxyméthyl)mélatrine (30 % de matières sèches environ), 31 g d'une solution aqueuse à 36 % d'un condensat glyoxal-urée-formol, 25 g d'une solution aqueuse d'acétate de zirconium (22 % en Zr O₂) et 5 g de chlorure de magnésium.

Un tissu de coton et un tissu de polyester sont foulardés dans ce bain avec des taux d'exprimage respectifs de 70 % et 45 % environ. Après séchage, les tissus sont traités pendant 4 minutes à 165° C au moyen d'un thermo-condenseur BENZ.

- 5 Le tableau suivant indique les résultats des mesures d'oléofugation et d'hydrofugation effectuées sur les tissus ainsi traités.

Tissu de	Oléofugation "Test 3 M"	Hydrofugation "Spray-Test"
polyester	80	100
coton	80	80

Exemple 10

- On opère comme au premier paragraphe de l'exemple 8, mais en remplaçant la N,N-bis (hydroxyéthyl) perfluoro-octyl-2 éthylamine par la même quantité de [(perfluoro-octyl-3 propionyl-amino)-3 propyl] diméthylammonio-3 propionate et en utilisant seulement 1,25 partie d'acide acétique. On obtient ainsi un latex A₁₀, finement divisé, dont le taux de matières sèches est d'environ 29 %.

- 20 On mélange 172,4 parties du latex A₁₀ avec 156,2 parties du latex B₄ décrit au paragraphe b) de l'exemple 4. On obtient une composition A₁₀ + B₄ selon l'invention qui contient 30 % de matières sèches et qui, appliquée sur des tissus de satin de coton et de "Twill Tergal" dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2,
- 25 donne des résultats voisins.

Exemple 11

Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage, on disperse

8,9 parties de monomère de formule (IV) et 0,9 partie de méthacrylate d'heptyle dans une phase aqueuse contenant 10 parties d'une solution à 20 % en poids dans l'acétone du produit de condensation de la triéthanolamine avec le N-(hydroxy-méthyl) carbamate de 1H, 5 1H, 2H, 2H- heptadécafluorodécanol, 0,35 partie d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylolacrylamide et 30 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 65° C environ. On ajoute alors 0,2 partie d'eau oxygénée à 130 volumes et maintient à 65° C sous courant d'azote pendant environ trois heures et demie. 10 Après refroidissement et filtration, on obtient ainsi un latex A₁₁ finement divisé dont le taux de matières sèches est d'environ 20 %.

On mélange 250 parties du latex A₁₁ ainsi préparé avec 156,25 parties du latex B₄ décrit au paragraphe b) de l'exemple 4. On obtient ainsi une composition A₁₁ + B₄ contenant environ 15 24 % de matières sèches et possédant des propriétés voisines de la composition A₂ + B₂ de l'exemple 2.

Exemple 12

a) Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage on disperse 20 49 parties du monomère de formule (III) et 49 parties de méthacrylate d'heptyle dans une phase aqueuse contenant 5,6 parties de N,N-diméthyloctadécylamine, 14 parties d'acide acétique, 3,5 parties d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylol acrylamide, 0,1 partie de lauryl mercaptan et 250 parties d'eau. On purge la masse avec 25 de l'azote et la chauffe jusqu'à 75° C environ. On ajoute alors 30 parties d'acétone et 0,5 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque), laisse à 75° C sous courant d'azote pendant 4 heures environ, et filtre. On obtient ainsi un latex A₁₂ finement dispersé dont le taux de matières sèches est voisin de 25 %.

- b) Dans un récipient identique au précédent, on charge 30 parties d'eau, 5 parties d'acétone, 1,25 partie d'eau oxygénée à 130 volumes et 0,25 partie d'acide azo-4,4' bis- (cyano-4 pentanoïque). On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 70° C environ. On coule alors en continu, en l'espace de 3 heures environ et en maintenant à 70° C, une émulsion comprenant 190 parties d'eau, 4 parties de N,N-diméthyl-octadécylamine, 5 parties d'acide acétique, 3,5 parties d'une solution aqueuse à 57 % de N-méthylolacrylamide, 12,5 parties d'acétone, 1,25 partie de t. dodécyl mercaptan, 9 parties du monomère de formule (IV), 89 parties de méthacrylate d'heptyle et 0,25 partie d'acide azo-4,4' bis (cyano-4 pentanoïque). On maintient ensuite pendant 2 heures à 70° C, refroidit et filtre. On obtient ainsi un latex B₁₂ finement divisé dont le taux de matières sèches est voisin de 30 %.
- c) On mélange 120 parties du latex A₁₂ avec 233,3 parties du latex B₁₂. On obtient ainsi une composition A₁₂ + B₁₂ contenant environ 28 % de matières sèches qui, appliquée sur tissu de coton et sur tissu de polyester conformément aux indications de l'exemple 2, confère à ceux-ci de bonnes propriétés hydrofuges et oléofuges.

Exemple 13

Dans un récipient équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage, on disperse

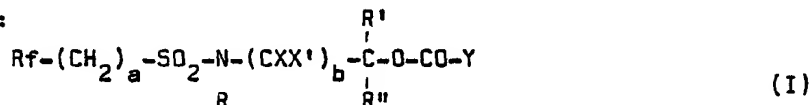
- 9,8 parties du monomère de formule (IV) dans une phase aqueuse contenant 0,2 partie de bromure de cétyl triméthyl ammonium, 0,51 partie d'une solution acétique à 39 % de N₄, N₄, N₆, N₆ - tétra (hydroxyméthyl) vinyl-2 diamino-4,6 s. triazine, 5 parties d'acide acétique et 30 parties d'eau. On purge la masse avec de l'azote et la chauffe jusqu'à 65° C environ. On ajoute alors 0,2 partie d'eau oxygénée à 130 volumes et maintient à 65°C sous courant d'azote pendant 2 heures. Après refroidissement et filtration, on obtient ainsi un latex A₁₃ finement dispersé dont le taux de matières sèches est d'environ 20 %.

On mélange 400 parties du latex A₁₃ ainsi obtenu avec 66,6 parties du latex B₁₂ décrit au paragraphe b) de l'exemple précédent. On obtient ainsi une composition A₁₃ + B₁₂ selon l'invention contenant environ 21 % de matières sèches qui, appliquée
5 sur tissu de coton et tissu de polyester dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2, confère à ceux-ci de bonnes propriétés hydrofuges et oléofuges.

RE V E N D I C A T I O N S

1°) Les mélanges comprenant, d'une part, une dispersion aqueuse d'un copolymère (A) contenant sous forme interpolymérisée :

1°) 30 à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule :



dans laquelle Rf représente une chaîne perfluorée, droite ou ramifiée, contenant 1 à 20 atomes de carbone,

a est un nombre entier allant de 2 à 20,

b est un nombre entier allant de 1 à 4,

R représente un atome d'hydrogène ou groupe alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone, cycloalkyle contenant 5 à 12 atomes de carbone, hydroxyalkyle contenant 2 à 4 atomes de carbone ou aryle éventuellement substitué par un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone,

R', R'', X et X' peuvent être identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, et Y représente le reste d'un acide alcène-mono, ou dicarboxylique ou d'un ester monoalkylique d'un tel acide dicarboxylique ;

2°) jusqu'à 70 % en poids d'un ou plusieurs composés possédant au moins une liaison éthylénique polymérisable, dépourvus de groupes perfluorés ; et

3°) jusqu'à 10 % en poids d'un ou plusieurs monomères possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif ; et, d'autre part, une dispersion aqueuse d'un copolymère (B) contenant sous forme interpolymérisée :

1) 1 à 70 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule (I) ci-dessus dans laquelle Rf, a, b, R, R', R'', X, X' et Y sont tels que définis ci-dessus ;

2) 30 à 99 % en poids d'un ou plusieurs composés possédant au moins une liaison éthylénique polymérisable, dépourvus de groupes perfluorés ; et

3) 0 à 10 % en poids d'un ou plusieurs monomères possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif, le poids

d'un ou plusieurs monomères de formule (I) contenus dans le copolymère (A) étant supérieur à celui d'un ou plusieurs monomères de formule (I) contenus dans le copolymère (B).

2°) Mélanges selon la revendication 1, dans lesquels le poids d'un ou plusieurs monomères de formule (I) contenus dans le copolymère (A) est égal ou supérieur à 1,5 fois et égal ou inférieur à 30 fois le poids d'un ou plusieurs monomères de formule (I) contenus dans le copolymère (B).

3°) Mélanges selon la revendication 1, dans lesquels la proportion de copolymère (A) représente 30 à 80 % du poids total des copolymères.

4°) Mélanges selon la revendication 1, contenant 20 à 50 % en poids de matières sèches.

5°) Les compositions pour le traitement oléofuge et hydrofuge, contenant un mélange selon l'une des revendications 1 à 4.

6°) Procédé pour la préparation des mélanges selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que

A) On copolymérise en phase aqueuse, à un pH allant de 2 à 9 et en présence de 0,01 à 5 % de catalyseur de copolymérisation, 30 à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule (I) telle que définie dans la revendication 1, jusqu'à 70 % en poids d'un ou plusieurs composés possédant au moins une liaison éthylénique polymérisable, dépourvus de groupes perfluorés, et jusqu'à 10 % en poids d'un ou plusieurs monomères possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif ;

B) On copolymérise en phase aqueuse, à un pH allant de 2 à 9 et en présence de 0,01 à 5 % de catalyseur de copolymérisation, 1 à 70 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule (I) telle que définie dans la revendication 1, 30 à 99 % en poids d'un ou plusieurs composés possédant au moins une liaison éthylénique polymérisable, dépourvus de groupes perfluorés, et 0 à 10 % en poids d'un ou plusieurs monomères possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif ; et

C) On mélange les dispersions aqueuses obtenues sous A) et B).

7°) Procédé selon la revendication 6 dans lequel les copolymérisa-

tions définies sous A) et B) sont effectuées en présence d'une proportion d'agent de transfert de chaîne comprise entre 0,01 % et 3 %.

8°) Procédé selon l'une des revendications 6 et 7 dans lequel la proportion de catalyseur va de 0,1 à 1,5 % et celle d'agent de transfert de chaîne de 0,05 à 0,5 %.

9°) L'utilisation des mélanges selon l'une des revendications 1 à 4 ou des compositions selon la revendication 5 pour l'oléofugation et l'hydrofugation de substrats quelconques.

10°) L'utilisation des mélanges selon la revendication 9, dans laquelle le substrat est un métal.

11°) L'utilisation des mélanges selon la revendication 10, dans laquelle le substrat est un alliage ou une surface métallique à base d'aluminium anodisé ou non anodisé, de fer, de cuivre, d'acier, de magnésium, de chrome, de nickel, de zinc ou d'étain.

12°) Les articles traités avec les mélanges ou les compositions selon l'une des revendications 1 à 5.

13°) Les articles selon la revendication 12, dans lesquels le substrat est un métal.

14°) Les articles selon 13°), dans lesquels le substrat est un métal, un alliage ou une surface métallique à base d'aluminium, anodisé ou non anodisé, de fer, d'acier, de cuivre, de magnésium, de chrome, de nickel, de zinc ou d'étain.